

⑨ Int. Cl.

⑩ 日本分類

⑪ 日本国特許庁

⑫ 特許出願公告

O 02 b 3/06  
A 61 i 13/00  
B 01 j 1/04

91 O 43  
30 F 33  
13(9) F 112  
94 A 8  
30 F 91

## 特 許 公 報

昭48-34701

⑬公告 昭和48年(1973)10月23日

発明の数 1

(全 8 頁)

1

2

### ⑭水の殺菌剤

⑮特 願 昭45-106653

⑯出 願 昭45(1970)12月3日

優先権主張 ⑰1969年12月3日⑱アメリ  
カ国⑲881923

⑳1970年11月2日㉑アメリ  
カ国㉒86246

㉓発 明 者 ジャック・リーパー・ランバート  
アメリカ合衆国カンサス州マンハ  
ッタン・ラトン・ストリート800  
同 ルイス・アール・フィナ  
アメリカ合衆国カンサス州マンハッ  
タン・アラバマ・レーン1833

㉔出 願 人 カンサス・ステート・ユニバーシ  
ティ・リサーチ・フアウンデシ  
ョン  
アメリカ合衆国カンサス州マンハ  
ッタン

㉕代 理 人 弁理士 宮田広豊

### 発明の詳細な説明

望ましからざる残余化合物を後に残すことなく、微生物を殺すような、水の化学的処理方法は比較的少数例にとどまる。最も広く使用されている処25理は塩素によるものである。他のハロゲン、臭素及び活性炭も使用されているが僅く僅かであり、且つ、それらの有効性は水泳プールの処理のためには、はるかにかけ離れたものである。

塩素と並んで、大規模な処理に使用される他の30物質はオゾンだけである。水を沸騰させることは有効であるが、小規模な場合を除いては、この方法は厄介である。

人口の急激な増加及び我々の給水における汚染35の増加に伴なつて、汚染されることのない水資源は少ないものと考えられる。従つて、手軽で、安全で、且つ、簡単な方法が最も価値がある。一般

の処理方法はしばしば目や粘液性の膜を刺激するような濃度の残余塩素を残す。従つて、要求された原理に基づく消毒殺菌操作が広く受け入れられることが期待される。

5 従来、第4級アンモニウム樹脂のような陰イオン交換樹脂は水の消毒に非常に価値があるものとは考えられていなかった。水様液状態で使用した場合に、或る種の第4級アンモニウム化合物は殺菌作用を有しているが、通常の第4級アンモニウム陰イオン交換樹脂は非常に弱い殺菌作用しか示さない。従つて、生活細菌によつて汚染された水はその中の生活細菌を少しも減じることなく、陰イオン交換樹脂の層を通過してしまう。塩素、臭素及び活性炭のような水消毒剤はハロゲン化合物或いは塩の状態よりも、むしろその元素の状態で使用される。塩素、臭素及び活性炭イオンの殺菌作用が、ほんの僅か、或いは全くないということは良く知られている。例えば、細菌は塩化ナトリウム炭化カリウム等の水溶液と接触しても何ら殺菌されな20い。

溶液中の三氯化物イオンは、二原子炭化物或いは元素状態における他のハロゲンと比較すると、その殺菌作用は僅かなものであることが報告されている。参照：J. Bacteriol. 69: 413~417 (1955) 及び Arch. Biochem. 6: 261~268 (1945)。

米国特許第3316173号には臭素によつて水を処理する方法が記載されており、ここでは強塩基性陰イオン交換樹脂を、二原子或いは元素の臭素の原料として使用しており、この臭素は樹脂から分離して比較的濃縮した水溶液を形成させ、次いで、これを水泳プールの水のように多容量の水と混合して、臭素の殺菌性濃度を形成させる。この臭素は、この樹脂から10乃至10000 p.p.m.の濃度で溶離されるが、この濃度は人間の消耗によつて、水中における臭素の薬理的許容度よりはるかに高いものである。

3

前記特許の方法をさらに拡大した方法が米国特許第3462363号に記載されており、ここでは、清そう樹脂(seavenger resin)を、ポリハロゲン化物形態の強塩基性陰イオン交換樹脂と共に縦に並べて使用し、処理した水中の残余ハロゲンを薬理学的許容度に迄減ずる。この方法の第1段階において、この微生物を含む水は、この樹脂から元素ハロゲンを溶離し、5 p.p.m. を越える水中のハロゲン濃度を提供する。

殺菌作用の完了の時、この溶液を、ハロゲンの吸収可能な第2番目の陰イオン交換樹脂に通過させることによつて、残余ハロゲンを10 p.p.m. 以下の範囲に減ずる。

これらの特許の記載のような、公知事実からは、本発明の方法ならびにここで使用される樹脂の形態は確認することができず、又、得られる結果も驚異的で且つ予知し得ない性質のものであると考えられる。

殺菌濃度に迄ハロゲンを水中に導入することなく、又、水中に、薬理学的許容度を越えるようなハロゲン残基を残すことなく、沃化物(或いは他のハロゲン)によつて、水を殺菌する方法は、これ迄にだれもなし得なかつた水の処理技術である。

本発明によると、強塩基性陰イオン交換樹脂を三沃化物イオンと反応させて、水に不溶性の安定なイオン会合化合物を形成させる。

三沃化物イオンと、この樹脂の塩基性交換位置との会合は溶液イオン交換からその位置を実質的に封鎖するようなものである。

水中に遊離する沃化物(I<sub>2</sub>)或いは三沃化物(I<sub>3</sub>)の量は無視し得る程度であつて、通常の検出限度以下である。しかしながら、この樹脂化合物は強力な殺菌剤である。まだ十分に理解されていない幾つかの機構によつて、この樹脂上の不溶解性となつた三沃化物群は、水中に沃化物(或いは他の酸化形態の)の殺菌濃度を形成することなく、細菌と相互に作用して、殆んど瞬間的にこの細菌を殺菌せしめる。こうして殺菌された細菌は樹脂に付着してとどまることはなく、たやすくこの樹脂の層を通過してしまう。従つて、水中に薬理学的許容度を越えた量の沃化物を導入することなく、非常に汚染された水を完全に消毒殺菌することができる。細菌と不溶解性となつた三沃化物群との相互作用によつて遊離したハロゲンが、も

4

しあるとしてもその量は無視し得るものであつて、少なくとも100 p.p.b. 迄感じることのできる試験によつても通常検出の限界以下である。従つて、この殺菌消毒された水は直ちに飲料水として、又、殺菌消毒した沃素を含まない水を所望とする他の応用に使用することができる。さらに処理する必要は通常ない。

強塩基性陰イオン交換樹脂であれば、いずれによつても本発明を実施することができるが、第4級アンモニウム陰イオン樹脂が好ましい。

「強塩基性陰イオン交換樹脂」と言う用語は、第4級アンモニウム基のような強塩基性(陽イオン性)を含む樹脂の類を表わすか、或いは第4級アンモニウム陰イオン交換樹脂と実質的に等しい強塩基性を有する樹脂の類を表わす。強塩基性樹脂という類別は、塩基性の基が第4級アンモニウム鹽素基よりもむしろアミノ鹽素である所の弱塩基性樹脂と対照的である。

幾つかの会社より市販されている入手可能な第4級アンモニウム樹脂に加うるに、第3級スルホニウム樹脂、第4級ホスホニウム樹脂及びアルキルピリジニウム樹脂のような他の強塩基樹脂が知られている。

米国でたやすく市販より入手することのできな強塩基性陰イオン交換剤の製造方法は以下の引用文献に示される。

第3級スルホニウム陰イオン交換剤

G. J. de Jong (Stamicarbon N.V. へ)、  
米国特許第2713038号1955年7月12日及び—Staatsmijnen in Limburg, Directie van de. オランダ特許第72245号1953年4月15日及び75968号1954年9月15日、米国特許第737924号1955年10月5日

第4級ホスホニウム陰イオン交換剤

Stamicarbon N.V. オランダ特許第

75705号1954年8月16日

アルキルピリジニウム陰イオン交換剤

米国特許第2739948号1956年3月

27日

本発明の実施に使用することのできる市販より入手可能な第4級アンモニウム陰イオン交換樹脂はRexyn 201 (Fisher Scientific Co.), Amberlite IR400及び

5

Amberlitt IR 401S (Mallinckrodt Chemical Works), Ionac A-504 (Matheson, Coleman & Bell) 及び Dowex 1 と Dowex 2 (Dow Chemical Co.) を含んでいる。これらの樹脂は全て通常塩 5 化物或いは硫酸塩のような塩の形をした第4級アンモニウムイオン交換基を有することを特徴としている。

本発明で使用される「三沃化物」或いは「三沃化物イオン」という用語は—1の原子価を有する 10 沃化物から形成されるイオンで、これは3個のハロゲン原子を含むものを称する。沃化物イオン $I^-$ は分子沃素 $I_2$ と結合して、三沃化物イオン $I_3^-$ を形成する。元素沃化物( $I_2$ )の多くが、一価の三沃化物イオン( $I_3^-$ )と結合した場合は、例え 15 ば、ポリ沃化物イオン $I_3^-$ 、 $I_4^-$ 等を形成することができる。

本発明に使用することのできるポリ沃化物或いは、他のポリハロゲン化物は三沃化物である。高度ポリハロゲン化物イオンは強塩基性陰イオン交 20 換樹脂と結合しているが、その溶液中に、分子状沃素( $I_2$ )を放出する。三沃化物以外の他の三ハライドも又、水中にハロゲンを放出するが、強塩基性陰イオン交換樹脂上に吸着される。三沃化物イオン会合樹脂化合物が水との接触によつて 100 25 p.p.b. の検出限度迄及びそれ以下で溶離されなかつたことから、この三沃化物は独得のものである。

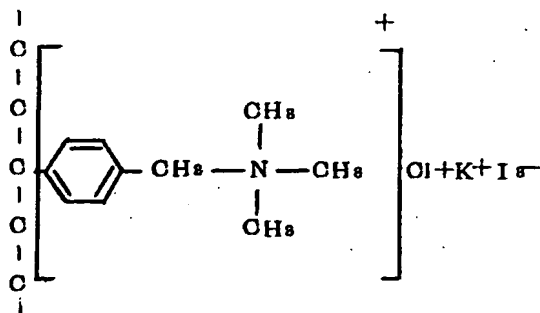
ポリ沃化物を含むポリハロゲン化物イオンの溶液ならびに塩を調製する適当な方法は文献に記載 30 されている。ニューヨークの T. Moeller, McGraw-Hill Book Company, Inc. が 1957 年に編集した INORGANIC SYNTHESIS (無機合成) の第 167 乃至 178 頁における、A. I. Popov 及び R. E. 35 Buckles の「Polyhalogen Complex Salts」製品第 46 号、及び「Typical Polyhalogen Complex Salts」製品第 47 号を参照。本発明の目的のためのこのような処理によれば分子状沃素は沃化物塩の水溶液に 40 溶解する。例えば、沃素はナトリウム或いはカリ

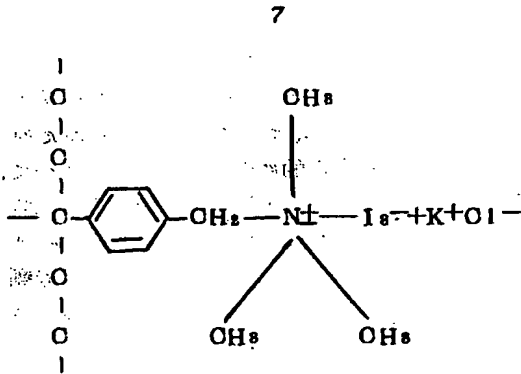
6

ウム沃化物の溶液に溶解する。この溶液は溶解した沃素 $I_2$ と結合してポリ沃化物イオンを形成する一価のイオン $I^-$ を含んでいる。 $I^-$ のモルに対して $I_2$  1 モルを実質的に使用することによつて、三沃化物イオンのみが実質的に形成する。化学 5 量論的過剰量の $I_2$ を使用すれば、ポリ沃化物イオンがいくらか形成されるが、この樹脂から過剰の沃化物を取り除くための特別の過程が必要とされる。

もう一つの方法では、この樹脂を沃化カリウム或いは沃化ナトリウム或いは他の沃化物塩と接触させることにより、この樹脂を先づ最初に沃化物 ( $I^-$ ) 形態に変えることができ、次いで、この 10 変換した樹脂の攪拌した水性スラリーを元素状沃素( $I_2$ )と接触させて、吸着された $I^-$ と反応させて結合 $I_3^-$ を形成させる。この方法は余り望ましくない。というのは、三沃化物によつてカラムの飽和を確実にすることは最も困難なことであるからである。

三沃化物イオンと、強塩基性陰イオン交換樹脂との反応は、特別な技術或いは反応条件を何ら必要としない。三沃化物イオンの水溶液を普通の室温 (20 乃至 25℃) で、この樹脂の塩形態と単 15 に接触させて会合化合物を得ることができる。この反応はバッチ中に行なうことができ、反応した樹脂は濾過或いは遠心分離によつて溶液から分離される。しかしながら、この樹脂を通して三沃化物溶液を流すことにより、層或いはカラム中の樹脂をこの溶液と反応させることが便利である。その 20 主なる反応は次のように表わすことができる。





上記の式中、第4級アンモニウム陰イオン交換樹脂は、塩基性窒素と結合している3-メチル基によつて表わされ、この樹脂は本来、塩化物形態として示される。しかしながら、他の短鎖脂肪族基、例えばエチル基或いはヒドロキシエチル基も、<sup>15</sup>窒素と結合することが理解されるであろう。Dowex 2 (Dow Chemical Company) のような或る種の市販されている強塩基性陰イオン交換樹脂は、アルキル基、及びアルカノール基を含んでいる。又、この樹脂を塩化物形態よりも<sup>20</sup>むしろ他の形態、例えば、硫酸塩形態に供給することも可能であることを理解されたい。指摘したようにこのイオン会合化合物においては、三沃化物は固定した第4級アンモニウム基或いは他の塩基性基と密接に結合して、不溶解性となる。もし<sup>25</sup>過剰の三沃化物或いは沃素が反応溶液中に存在すれば、これも又、このカラム或いは層を通して水を浸透させるか、或いはバッチ洗浄し、次いで濾過或いは遠心分離することによつて、この樹脂化合物から洗い流すことができる。この樹脂化合物<sup>30</sup>を洗浄して未反応の沃素及び又は、過剰の三沃化物を含まないようにすることが望ましい。蒸留水或いはイオンを含まない水をこの洗浄に使用することができる。

上記製造方法の変形として、反応した樹脂を、<sup>35</sup>先づ第1に水で洗浄する前に水性塩溶液で洗浄することができる。もし、この反応溶液が $I_3^-$ よりも高いポリハロゲン化物イオンを含むことができれば、この処理は、特に望ましいものである。例えば、沃化物( $I^-$ )塩溶液(即ち、沃化ナト<sup>40</sup>リウム、カリウム或いはアンモニウム)を使用することができる。この沃化物塩溶液は、過剰の $I_3^-$ を除去して、溶液 $I^-$ イオンから溶液 $I_3^-$ イオンを形成させることにより、樹脂-結合した

いかなる高ポリ沃化物( $I_5^-$ 、 $I_7^-$ 等)でも三沃化物に変えるであろう。もし、充分長い間、水による洗浄を続けると、同じ結果が達成されるであろうし、又、 $I^-$ と $I_3^-$ の正確な化学量論的割合<sup>5</sup>を使用して、実質的に三沃化物のみをこの樹脂に作用させることに注意を働かせることができる。

上述のようにして形成されたこの三沃化物イオン会合化合物は消毒水中に容易に使用される。この樹脂化合物は水によるバッチ接触によつて使用<sup>10</sup>することができるが、連続的処理が望ましい。生育細菌によつて汚染されている水を予め三沃化物イオンと反応させた強塩基性陰イオン交換樹脂から主として成る多孔性の顆粒物質の層に通ずる。完全消毒のための最大許容流出速度は樹脂中の三沃化物基の濃度ならびに水中の生長細菌の濃度によつて変化する。しかしながら、この溶液を実質的に細菌の100%殺菌を達成しながら樹脂化合物のカラム中へポンプ給送するのに充分に高い流出速度にすることができる。この消毒の経過は樹脂を通過した後、水の試料を取り出して検査することができる。実際に、薬理学的問題のある遊離の沃素を導入することによつて飲料不可能とすることなしに汚染された水を殺菌消毒して、飲料用の無菌水が容易に生成される。

本発明の新規なる特徴は、さらに以下の実施例によつて例示される。

#### 実施例 1

本発明の実施に適した方法は次の通りである。水100重量部中に溶解した沃化カリウム5重量部及び沃素7.6重量部から成る溶液を、ガラスカラム中の第4級アンモニウム樹脂ビーズ10重量部にゆつくりと通ずる。沃素、ポリ沃化物或いは他の酸化体に対して、沃化カドミウム系澱粉試薬(実施例2参照)による溶離試験が陰性となる迄蒸留水で充分に洗浄する。或いは又、この反応樹脂を、蒸留水で洗う前に沃化カリウムの水溶液で洗つて、過剰の沃素或いは高度ポリ沃化物イオンの $I_3^-$ への変換を確実となし、それによつて三沃化物イオンによる樹脂交換部分の飽和を完全にする。

Ionac A-540 (Matheson, Coleman and Bell), Rexyn 201 (Fisher Scientific Co.) 或いはA-amberlite IRA-400 (Mallinckrodt Chemical

9

Works)より調製された同様の樹脂-ポリ沃素化合物結合は塩化物或いは硫酸塩形態をした強塩基性イオン交換樹脂であつて、これは全て1ミリリットル当たり $10^6$ 個の細菌濃度或いは、それ以上のものを完全に殺菌する作用を有している。(実施例3及び4を参照)

#### 実施例 2

実施例1に記載のように調製すれば、この樹脂-三沃化物カラムに純水或いは硫酸塩、重炭酸塩、硝酸塩或いは塩化物イオンの各々を500 p.p.m.含む溶液を通した場合の流出液には、沃素或いは三沃化物或いは他の酸化剤が少しも検出されなかつた。この試験は、沃化カドミウム-系酸粉試薬(Lambert 及び Olgunin, Anal. Chem. 41, 838, 1969)によつて行なわれたが、これは、沃素或いは他の酸化剤のその当量の濃度を少なくとも0.1 p.p.m.(=100 p.p.b.)迄検出することができる。

蒸留水を、このカラムに通じた場合に、その溶液液中の全ての形態にある沃素(沃素、三沃化物及び沃化物)の合計濃度は、中性子活性分析による測定によると、0.5 p.p.m.以下である。蒸留水をこのカラムに通じた場合の沃化物イオンの放出は、硝酸銀溶液によつて試験した場合、沃化銀の僅かな混濁以外は生成しない。以下の陰イオン溶液をカラムに通じた場合の沃化物の放出は、蒸留水の場合よりも大とはならない。それらの溶液とは、硫酸塩イオンの50 p.p.m.の溶液である。

#### 実施例 3

三沃化物形態をした Ionac A 540 第4級アンモニウムイオン交換樹脂の3.8 gを16分の3インチの幅と4インチの長さのカラム中で、1分間に20 mlの流れ速度で使用した場合の典型的な殺菌は次の通りである。

大腸菌の懸濁液は1 ml 当たり $1.3 \times 10^6$ 生菌数がゼロに減じ、Streptococcus fecalisの懸濁液は、1 ml 当たり $1.1 \times 10^6$ 生菌数がゼロに減じ、且つ、Staphylococcus aureusの懸濁液は1 ml 当たり $1.8 \times 10^6$ 生菌数がゼロに減じた。E.Coli 及び、S. fecalisを算定するためには標準の膜濾過技術を使用し、S. aureusの数を決定するためには、標準の寒天平板算定を使用した。塩化物或いは硫

10

酸塩形態の未処理の樹脂によると、E.Coliの懸濁液は200生育細菌/ml から120生育細菌/mlに減少する程度であつて、未処理カラム中では殺菌されても僅かであるか、もしくは保有されることを示している。カラム中で、Rexyn 201樹脂-ポリ沃化物結合物30 gを使用した場合には、 $3.0 \times 10^5$  /mlの生菌数を有する $140$ -ラベルしたE.Coliの懸濁液はゼロ生育数/mlに減じられ、この流出液中の放射能の回収は100 ml 間隔毎に合計で600 ml迄試料を取り出したところ、平均95.2%であり、このことは、実質的に殺された細菌の全てがこのカラムを通過していることを示している。試みられた消耗試験では、Ionac A-540樹脂-三沃化物結合物のカラム4.0 gはE.Coliを $1.95 \times 10^{10}$  /15 l殺菌し、この試験が中止される迄は効果において殆んど損失がみられなかつた。このカラムを三沃化物イオン溶液で再生すれば、これは最初に調製されたと同等の殺菌効果を示す。Ionac A-540 -三沃化物カラムを通して、約100 E.Coli/mlを標準の無菌栄養肉汁に満たすと、その生菌数はゼロ迄減じられるが、その後で接種されるとの栄養肉汁はE.Coliの増殖を促す。これは、この栄養肉汁のような有機物質がこのカラムとの接触によつて化学的に変化しないことを意味する。

#### 実施例 4

実施例1に概略的に示されている方法によつて、第4級アンモニウム(強塩基性)イオン交換樹脂の実験室規模製法を、Rexyn 201(Fischer Scientific Co.)及びAmberlite IRA-400(Mallinckrodt Chemical Works)によつて行ない、且つ、殺菌試験を行なう。幅1インチ、長さ8インチの寸法のカラムにRexyn 201-三沃化物30 gを充填したカラムは60 ml/分の流出率を使用した場合、 $10^6$ 生育大腸菌/mlの懸濁液を生菌数ゼロに迄減少させる。ポリ沃化物イオンを含まない同じ樹脂は、100細菌/mlの懸濁液を30生菌数/mlに減じ、未処理の樹脂カラムによる殺菌がほんの僅かであることを示している。4 gの重量で、幅16分の3インチ、長さ4インチのカラムに20 ml/分の割合で上記と同じRexyn 201樹脂ポリハロゲン化合物イオン結合物を通ずると、Strept c-

11

*occus fecalis*  $10^4$  個/ $ml$ の懸濁液の生菌数はゼロに減ずる。

Amberlite IRA-400樹脂-三沃化物イオン結合物の同様なカラムは大腸菌  $1.3 \times 10^4$  個/ $ml$ の懸濁液の生菌数をゼロに減じて完全殺菌を行なう。

#### 実施例 5

第3級スルホニウム樹脂、第4級ホスホニウム樹脂及びアルキルピリジニウム樹脂を含む第4級アンモニウム交換樹脂によつて得られると同等の樹脂-三沃化物イオン殺菌剤を調製するために、文献に挙げられている他の強塩基性樹脂を使用することもできる。

硫酸塩形態にある第3級スルホニウムイオン交換

12

※換樹脂の試料を得て、且つ、樹脂-三沃化物イオンカラムを第4級アンモニウム強塩基性樹脂に関する起載と同様な方法で調製した。この特殊な樹脂の作用効果が使用された第4級アンモニウム樹脂のように大きいものであるとは思われていなかったが、この結合物のカラムによつて大腸菌  $1.35 \times 10^5$  個/ $ml$ の懸濁液を処理した所、生菌数はゼロに減じた。このことは、第4級アンモニウム以外の強塩基性樹脂も三沃化物と共に、効果的な殺菌剤を調製するために使用することが可能であることを示している。

#### 実施例 6

下表A及びBに抗菌試験資料を要約する。

表 A (下記の樹脂-I<sub>0</sub>複合体の抗菌能力)

樹脂の銘柄	特 徴	1 $ml$ 当りの E. Coli の生菌数	
		通 過 前	通 過 後
Ionac A540 (Matheson, Coleman & Bell)	ポリスチレン第4級 アルキル型、 中等度多孔性	$3.0 \times 10^5$	0
Stamex S 44 (私有資料)	ポリスチレン第3級 スルホニウム型	$1.3 \times 10^5$	0
Rexyn 201 (Fisher Scientific Co.)	ポリスチレンアルキ ル第4級アミン型、 中等度多孔性	$1.0 \times 10^5$	0
Amberlite IRA 400 (Mallinckrodt Chemical Works)	ポリスチレン第4級 アンモニウム型、 中等度多孔性	$1.4 \times 10^4$	0
Amberlite IRA 400S (Mallinckrodt Chemical Works)	ポリスチレン第4級 アンモニウム型、 高度多孔性	$1.2 \times 10^4$	0

各樹脂 3.8 g を三沃化物イオンで飽和し、次いで、これが 20  $ml$ /分の流出速度で、水中に懸濁した E. Coli (a) を殺菌する能力を試験する。40 水及び消費水の試験をするための標準方法 (b)。

ニューヨークの American Public Health Association, pp592~593. 1965年編集第12号

13

14

表 B (Ionac A540-I<sub>8</sub>bのカラム 3.8 g に通す前  
後の微生物の生菌数)

微 生 物 <sup>d</sup>	生 菌 数 c / ml	
	通 過 前	通 過 後
<i>Salmonella typhimurium</i>	$1.0 \times 10^6$	0
<i>Escherichia coli</i>	$3.0 \times 10^5$	0
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	$1.3 \times 10^5$	0
<i>Staphylococcus aureus</i>	$1.8 \times 10^4$	0
<i>Streptococcus faecalis</i>	$1.1 \times 10^4$	0

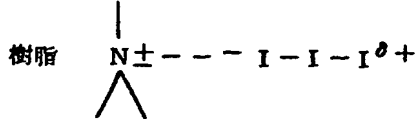
a 未処理の、及び沃化物飽和したカラムは、生菌数に殆んど影響を与えなかつた。

b これらの細胞を水に懸濁させ、次いで、20 ml/分の流出速度でカラムに通ずる。

c 表Aのbを参照。

d *E. coli*及び*S. faecalis*を、アメリカ及びヨーロッパにおける排泄物汚染の指示体として、それぞれ使用した。*Salmonella*及び*Staphylococcus*は病原体である。*Pseudomonas*(種)は水汚染体である。*Escherichia Salmonella*及び、*Pseudomonas*(種)はグラム陰性であるが、*S. faecalis*及び*S. aureus*はグラム陽性である。

不溶解性の三沃化物イオンの作用機構は科学的に確立してはいない。おそらく、その抗菌作用は



の結合した三沃化物における電荷分布を仮定することによつて説明することができる。

もし、 $\text{I}_8^-$ イオンが前記のように分極していれば、末端の沃素原子上の部分的陽電荷は陰極的に荷電した細菌をそこに引き付けるのに効果的である。細菌と結合した $\text{I}_8^-$ 基が十分に交叉接近したら、直ちに1個或いは2個の沃素原子でさえも分離して、細胞壁の-SH基と反応することができる。

殺菌された溶液が殺菌濃度の $\text{I}_8^-$ を含んでいないと言う事実が示すように、殺菌機構は溶液濃度によるものでないことがわかる。又、この殺菌された溶液は酸化性沃素イオン( $\text{I}_8^-$ 、 $\text{IO}^-$ 、 $\text{IO}_2^-$ 、

$\text{IO}_3^-$ 等)を含まないので、結合した三沃化物基の沃素は細菌の細胞と直接反応しなければならないことがわかる。

- 15 殺菌作用効果を与えない0.1 p.p.m. (100 p.p.b.)以下の、元素ハロゲンの水中濃度は、通常許されている。従つて、本発明の方法は、その水に導入される酸化性沃素の量が0.1 p.p.m. (100 p.p.b.)以下であることから、水を殺菌するのに、沃素を使用する先行技術とは、はつきりと異なるものである。この樹脂-三沃化物殺菌消毒剤は、少なくとも100 p.p.b.酸化性沃素を感知出来る公知の分析試験によつて測定した場合でも沃素の放出を検知できないような固くく結合した形の沃素を含んでいる。

ここで用いられている酸化性沃素という定義は、 $\text{I}_8^-$ 、 $\text{I}_8^-$ 、 $\text{IO}^-$ 、 $\text{IO}_2^-$ 、 $\text{IO}_3^-$ 等の沃素のいかなる酸化性形態をも意味するものである。

- 沃化物イオンは水中において低濃度であれば毒性はない。しかしながら、十分な濃度の沃化物イオンは水に非常に、 $\text{I}_8^-$ が味を与えるため、飲料水としては感覚受容的に望ましいものではない。もし、非常な硬水或いは高イオン濃度の水を三沃化物-樹脂殺菌剤のカラムに通ずると、感覚受容性の性質を示すに十分な濃度の沃化物イオンが溶液中に検出されるであろう。このような場合、過剰の沃化物は、公知で、且つ、確立されたイオン交換処置によつて取り除くことができる。この処理した水の中の沃化物イオンの量は無害、無毒であり、且つ、常人の $\text{I}_8^-$ が味知覚イキ値以下であるため、通常は、このことは必要ではない。

所望ならば、公知の処理によつて、処理した水中の沃化物イオン( $\text{I}_8^-$ )の存在を、硝酸銀によつて、水を試験すれば検出することができる。通

15

常は、沃化銀の僅かなにごりが水中で観察されるにすぎない。

この樹脂-三沃化物結合の洗浄の完全さお決めるためには、沃化物-澱粉試薬のような酸化性沃素に対して敏感な分析試薬で水を試験することができる。この試薬は、少なくとも10 p.p.b. 酸化性沃素に迄敏感であることが望ましい。

この種の適当な試薬の例としては、Lambert 及び Olguin, Anal. Chem. 41, 838.

1969に記載されている沃化カドミウム系澱粉試薬が挙げられる。この試薬は、樹脂-三沃化物結合によつて殺菌処理された水中の酸化性沃素の容量を測定するために使用出来る。この試験に適した処置は次の通りである。処理した水の試料20 mlに沃化カドミウム系澱粉試薬1 mlを加え、15 青色の色調が現われるのを観察する。この色は酸化性形態の沃素のような、酸化性剤の表示である。青色の色調が現われることは、少くとも酸化性沃素が100 p.p.b. 或いはそれ以上、この溶液中に存在することを意味し、青色の色調が現われ20 ないことは、存在する酸化性沃素の量が、あつたとしても、100 p.p.b. 以下であることを意味する。カラムに使用する新しく調製した、或いは新規に再成した、樹脂-三沃化物結合のパッチを前試験することが所望とされる場合には、水試25 料20 mlは以下の方法で得ることができる。

内部直径3/16"のガラス管に、乾燥した樹脂-三沃化物物質の試料3.8 gを入れる。蒸留水をこの樹脂層に通して、約20 ml/分の速度を保つ。この水は通常の室温(例えば、25~30℃)30 のものでよい。この試験カラムから、洗浄水の試料20 mlを集め、次いで、上述したような方法によつて、沃化カドミウム系澱粉試薬を使用して試験する。陰性試験(青色なし)は、この樹脂-三沃化物パッチが、本発明の方法によつて、細菌35 によつて汚染された水の処理に使用するのに適し

16

た形態であることを示す。

以上本発明を詳細に説明したが、これを要約すれば次の通りである。

- (1) 生活細菌細胞を含む水を、三沃化物イオンと強塩基性陰イオン交換樹脂とのイオン会合化合物に接触させ、水中に酸化性沃素の殺菌濃度を形成させることなしに、上記化合物の作用によつて上記細菌細胞を殺すことを特徴とする水の消毒殺菌方法。
- (2) 樹脂が、第4級アンモニウム陰イオン交換樹脂である前項(1)に記載の方法。
- (3) さらに、樹脂-三沃化物イオン化合物が、蒸留水で洗浄された場合100 p.p.b. 以下の沃素を遊離することを特徴とする前項(1)及び(2)に記載の方法。
- (4) 処理する水を、樹脂-三沃化物化合物の多孔性顆粒層に通ずることによつて、接触を、それ自体公知の方法によつて行ない、且つ、さらに、上記層を通過させた後の水が100 p.p.b. 以下の酸化性沃化物を溶解しているが、生活細胞を含まないことを特徴とする、前項(1)、(2)及び(3)の方法。
- (5) この化合物の樹脂成分が、第4級アンモニウム陰イオン交換樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲に記載の生成物。

#### ⑦特許請求の範囲

- 1 三沃化物イオンと強塩基性陰イオン交換樹脂のイオン会合化合物であり、且つ、この化合物を、蒸留水で洗浄した際、100 p.p.b. 以下の酸化性沃素を遊離することによつて明示されるように、溶解性沃素を実質的に含まないことを特徴とする、酸化性沃素を殺菌濃度に迄形成することなく、水中の細菌を殺菌せしめる沃素-含有強塩基性陰イオン交換樹脂生成物を活性成分として含む、水中の細菌を殺すのに使用する殺菌剤。



昭 48 12. 24 発行

第5部門(2)

## 特許公報の訂正

(昭和48年12月24日発行)

昭和48年10月23日発行の特許公報48-868(5(2)-58(102))の中特許出願公告昭48-34701号は誤載のため別紙公報をもつて訂正する。

尙本訂正公報発行後2ヶ月間は異議申立期間経過後であつても意見申立書の提出を受けける。

公告日は昭和48年10月23日とする。従つて仮保護の権利の発生日、権利の存続期間の起算日は最初の公報掲載日となる。

⑤ Int. Cl.  
C 02 b 3/06  
A 61 i 13/00  
B 01 j 1/04

⑥ 日本分類  
91 C 43  
30 F 33  
13(9) F 112  
94 A 8  
30 F 91

⑨ 日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

昭48-34701

## 特 許 公 報

④ 公告 昭和48年(1973)10月23日

発明の数 1

(全9頁)

1

## ⑭ 水の殺菌剤

① 特 願 昭45-106653

② 出 願 昭45(1970)12月3日

優先権主張 ③ 1969年12月3日 ④ アメリカ 5  
カ国 ⑤ 881923⑥ 1970年11月2日 ⑦ アメリカ  
カ国 ⑧ 86246⑨ 発 明 者 ジャック・リーパー・ランバート 10  
アメリカ合衆国カンサス州マンハ  
ッタン・ラトン・ストリート  
800同 ルイス・アール・フィナ  
アメリカ合衆国カンサス州マンハ  
ッタン・アラバマ・レーン1833 15⑩ 出 願 人 カンサス・ステート・ユニバーシ  
ティ・リサーチ・フアンデーション  
アメリカ合衆国カンサス州マンハ  
ッタン 20

⑪ 代 理 人 弁理士 宮田広豊

## 発明の詳細な説明

望ましくない残存化合物を後に残すことなく、  
微生物を殺すような、水の化学的処理方法は比較 25  
的小数例にとどまる。最も広く使用されている処  
理は塩素によるものである。他のハロゲン、臭素  
およびヨウ素はあまり使用されていないが、水泳  
プールの処理に大いに有用されてしかるべきだつ  
た。塩素と並んで、大規模な処理に使用される他 30  
の物質はオゾンだけである。水を煮沸させること  
は有効であるが、小規模な場合を除いては、この  
方法は厄介である。

人口の急激な増加およびそれに伴った我々の給  
水における汚染の増加のために、汚染されること 35  
のない水資源は少ないものと考えられる。したが  
って、手軽で、安全で、且つ、簡単な方法が最も

2

価値がある。一般の処理方法はしばしば目や粘膜  
を刺激するような濃度で残存塩素を残す。したが  
って、需要に基づく消毒法が広く受け入れられるこ  
とが期待される。

従来、第4級アンモニウム樹脂のような陰イオ  
ン交換樹脂は水の消毒に非常に価値があるものと  
は考えられていなかった。水溶液中で使用した場  
合に、ある種の第4級アンモニウム化合物は殺菌  
作用を有しているが、通常の第4級アンモニウム  
陰イオン交換樹脂は非常に弱い殺菌作用しか示さ  
ない。従って、生細菌によつて汚染された水はそ  
の中の生細菌を少しも減じることなく、陰イオン  
交換樹脂の層を通過してしまう。

塩素、臭素およびヨウ素のような水消毒剤はハ  
ロゲン化合物即ち塩型よりも、むしろ元素状で使  
用される。塩素、臭素およびヨウ素イオンの殺菌作  
用が、ほとんどないか、あるいは全くないという  
ことは良く知られている。たとえば、細菌は塩化  
ナトリウム、ヨウ化カリウム等の希釈水溶液と接  
触しても何ら殺菌されない。溶液中のトリアイオ  
ダイドイオンは、二原子ヨウ素あるいは元素状の  
他のハロゲンと比較すると、その殺菌作用は僅か  
なものであることが報告されている。参照：J.  
Bacteriol., 第69巻第413-417頁  
(1955年)およびArch. Biochem., 第60  
巻第261-268頁(1945年)。

米国特許第3316173号には臭素によつて  
水を処理する方法が記載されており、ここでは強  
塩基性陰イオン交換樹脂を二原子あるいは元素状  
臭素の源として使用しており、臭素を樹脂から溶  
離して比較的濃い水溶液とし、ついで、これを水  
泳プールの水のように大量の水と混合して、臭素  
の殺菌濃度としている。この臭素は、この樹脂か  
ら10-10000 p.p.m.の濃度で溶解される  
が、この濃度は人間の消費用水における臭素の薬  
理学的許容度をはるかに超えるものである。

前記特許の方法をさらに拡大した方法が米国特

3

許第3462363号に記載されており、ここでは、スカベンジャー樹脂を、ポリハライド型の強塩基性陰イオン交換樹脂と共に直列にして使用し処理した水中の残存ハロゲンを薬理学的許容度まで減じている。この方法の第1段階において、微生物を含む水は、この樹脂からハロゲン元素を溶離し、5 p.p.m. 以上の水中ハロゲン濃度になる。殺菌作用が完了すると、この溶液を、ハロゲンの吸収可能な第2番目の陰イオン交換樹脂に通過させて、残存ハロゲンを10 p.p.m. 以下のレベルまで減じている。

これらの特許に記載されているような公知事実からは、本発明の方法ならびにここで使用される樹脂の型は明確にされておらず、又、得られる結果も驚異的で且つ予知し得ない性質のものであると考えられる。殺菌濃度までハロゲンを水中に導入することなく、又、水中に、薬理学的許容度を越えるような残存ハロゲンを残すことなく、ヨウ素（あるいは他のハロゲン）によつて、水を消毒する方法は、これまでになし得なかつた水の処理技術である。

本発明によると、強塩基性陰イオン交換樹脂をトリアイオダイドイオンと反応させて、水に不溶性の安定なイオン会合体を形成させる。トリアイオダイドイオンと、この樹脂の塩基性交換部位（陽イオン基）との会合は、溶液イオン交換からその部位を実質的に塞ぐものである。水中に遊離するヨウ素（ $I_2$ ）あるいはトリアイオダイド（ $I_3^-$ ）の量は無視し得る程度であつて、通常の検出限界以下である。しかしながら、この樹脂化化合物は強力な殺菌剤である。まだ十分に理解されていない幾つかの機構によつて、この樹脂に不溶化されたトリアイオダイド基は、水中にヨウ素（あるいは酸化型）の殺菌濃度を形成することなく、細菌と相互に作用して、ほとんど瞬間的にこの細菌を殺菌する。こうして殺菌された細菌は樹脂に付着してとどまることはなく、たやすくこの樹脂の層を通過してしまう。したがつて、水中に薬理学的許容量を越えたヨウ素を導入することなく、非常に汚染された水を完全に消毒殺菌することができる。細菌と不溶化トリアイオダイドとの相互作用によつて遊離したハロゲンが、もしあるとしてもその量は無視し得るものであつて、少なくとも試験によつて通常検出される限界以下であ

4

4

る。したがつて、この殺菌消毒された水は直ちに飲料水として、又、殺菌消毒したヨウ素を含まない水を所望とする他の応用に使用することができる。さらに処理する必要は通常ない。強塩基性陰イオン交換樹脂であれば、いずれによつても本発明を実施することができるが、第4級アンモニウム陰イオン樹脂が好ましい。

「強塩基性陰イオン交換樹脂」という用語は、第4級アンモニウム基のような強塩基性（陽イオン性基を含む樹脂の類を表わすか、あるいは第4級アンモニウム陰イオン交換樹脂と実質的に等しい強塩基性の樹脂類を表わす。強塩基性樹脂という類別は、塩基性基が第4級アンモニウム基よりもむしろアミン型窒素である所の弱塩基性樹脂と対照的である。多数の会社より市販されている入手可能な第4級アンモニウム樹脂に加うるに、第3級スルホニウム樹脂、第4級ホスホニウム樹脂およびアルキルビリジニウム樹脂のような他の強塩基樹脂が知られている。米国でたやすく市販により入手することのできない強塩基性陰イオン交換剤の製造方法は以下の引用文献に示される。

第3級スルホニウム陰イオン交換剤—G. J. de Jong (Stamicarbon N.V.), 米国特許第2713038号1955年7月12日およびStaatsmijnen in Limburg, Directie van de, オランダ特許第72245号1953年4月15日および75968号1954年9月15日、米国特許第737924号1955年10月5日

第4級ホスホニウム陰イオン交換剤—Stamicarbon N.V., オランダ特許第75705号1954年8月16日

アルキルビリジニウム陰イオン交換剤—米国特許第2739948号1956年3月27日

本発明の実施に使用することができる市販により入手可能な第4級アンモニウム陰イオン交換樹脂は Rexyn 201 (Fisher Scientific Co.), Amderlite IR 400 および Amberlite IR 401 S (Mallinckrodt Chemical Works), Ionac A-504 (Matheson, Colman & Bell) および Dowex 1 と Dowex 2 (Dow Chemical Co.) を含んでいる。これらの樹脂は全て通常塩化物あるいは硫酸塩のような塩型の第4級アンモニウムイオン交換基を有することを

5

6

特徴としている。

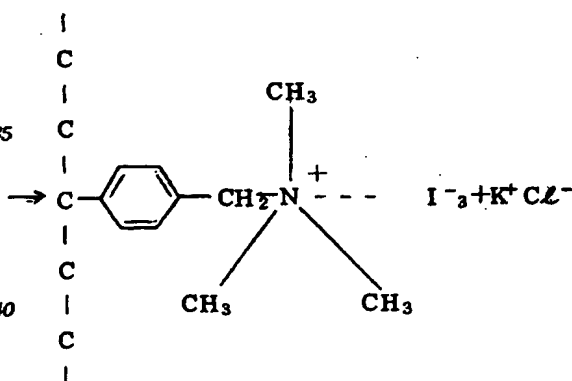
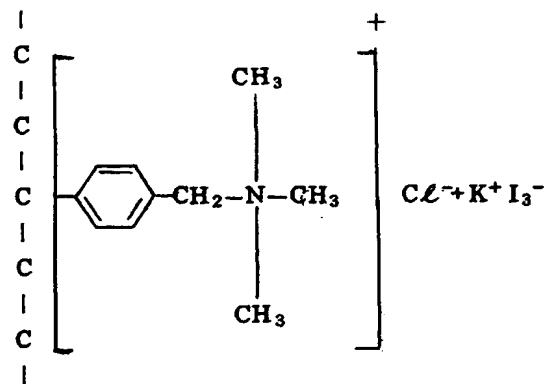
本発明で使用する「トリアイオダイド」もしくは「トリアイオダイドイオン」という用語はヨウ素から形成される - 1価のイオンで、これは3個のヨウ素原子を含むものを称する。ヨウ素イオン  $I^-$  はヨウ素分子  $I_2$  と結合して、トリアイオダイドイオン  $I_3^-$  を形成するより多くのヨウ素分子 ( $I_2$ ) が1価のトリアイオダイドイオン ( $I_3^-$ ) と結合した場合は、たとえば、ポリアイオダイドイオン  $I_5^-$ ,  $I_7^-$  等を形成することができ

る。本発明に使用することのできるポリアイオダイドあるいは、他のポリハライドはトリアイオダイドである。ポリアイオダイドイオンは強塩基性陰イオン交換樹脂と結合しているが、その溶液中にヨウ素分子 ( $I_2$ ) を放出する。トリアイオダイド以外の他のトリハライドもまた、強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着されているが、水中にハロゲンを放出する。トリアイオダイドイオン会合樹脂化合物のヨウ素が水との接触によつて検出限度以下しか溶出されない点においてトリアイオダイドは独得のものである。

ポリアイオダイドを含むポリハライドイオンの溶液ならびに塩を調製する適当な方法は文献に記載されている。〔ニューヨークの T. Moeller 編, McGraw - Hill Book Company, Inc. (1957年), 「無機合成」, 第5巻第167~178頁, A. I. Popov および R. E. Buckles 著「ポリハロゲン錯塩」調製No. 46, および「典型的ポリハロゲン錯塩」調製No. 47を参照。〕本発明の目的のためのこのような処理によればヨウ素分子はヨウ化物の水溶液に溶解する。例えば、ヨウ素はヨウ化ナトリウムあるいはヨウ化カリウムの溶液に溶解する。この溶液は溶解したヨウ素  $I_2$  と結合してポリアイオダイドイオンを形成する1価のイオン  $I^-$  を含んでいる。  $I^-$  1モルに対して  $I_2$  1モルを実質的に使用することによつて、トリアイオダイドイオンのみが実質的に形成する。化学量論的に過剰量の  $I_2$  を使用すれば、ポリアイオダイドイオンがいくらか形成されるが、この樹脂から過剰のヨウ素を取り除くための特別の過程が必要とされる。もう一つの方法では、この樹脂をヨウ化カリウムもしくはヨウ化ナトリウムまたは他のヨウ化物と接触させることにより、

この樹脂をまず最初にアイオダイド ( $I^-$ ) 型に変え、次いで、この変換した樹脂の水性スラリーをヨウ素分子 ( $I_2$ ) と攪拌して接触させ、吸着された  $I^-$  と反応させて結合した  $I_3^-$  を形成させる。この方法はあまり望ましくない。というのは、トリアイオダイドによつてカラムを確実に飽和することは最も困難なことであるからである。

トリアイオダイドイオンと、強塩基性陰イオン交換樹脂との反応は、特別な技術あるいは反応条件を何ら必要としない。トリアイオダイドイオンの水溶液を普通の室温 (20~25℃) で、塩型の樹脂と単に接触させて会合化合物を得ることができる。この反応はバッチ中で行なうことができる。この反応はバッチ中で行なうことができ反応した樹脂はろ過あるいは速心分離によつて溶液から分離される。しかしながら、この樹脂を通してトリアイオダイド溶液を流すことにより、層あるいはカラム中の樹脂をこの溶液と反応せると便利である。その本質的反応は次のように表わすことができる。



上式中、第4級アンモニウム陰イオン交換樹脂は、3つのメチル基が塩基性鹽素に結合したもの

7

として表わされ、この樹脂は本来、塩化物型として示される。しかしながら、他の短鎖脂肪族基、例えば、エチル基あるいはヒドロキシエチル基も、窒素に結合することが理解されるであろう。

Dowex 2 (Dow Chemical Company 製) のようなある種の市販されている強塩基性陰イオン交換樹脂は、アルキル基、およびアルカノール基を含んでいる。また、この樹脂を塩化物型以外の型、例えば、硫酸塩型で用いることも可能であることを理解されたい。指摘したようにこのイオン会合化合物においては、トリアイオダイドは固定した第4級アンモニウム基或いは他の塩基性基と密接に結合して、不溶性となる。もし、過剰のトリアイオダイド或いはヨウ素が反応溶液中に存在すれば、これも又、このカラム或いは層に水を浸透させるか、あるいはパッチ洗浄し、次いでろ過あるいは遠心分離することによつて、この樹脂化合物から洗い流すことができる。この樹脂化合物を洗浄して未反応のヨウ素およびまたは過剰のトリアイオダイドを含まないようにすることが望ましい。蒸留水あるいは脱イオン水をこの洗浄に使用することができる。

上記製造方法の変形として、反応した樹脂を、先づ第1に水で洗浄する前にヨウ化物水溶液で洗浄することができる。もし、この反応溶液が  $I_3^-$  よりも高いポリハライドイオンを含むことができれば、この処理は、特に望ましいものである。例えば、ヨウ化物溶液（即ち、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウムあるいはヨウ化アンモニウム）を使用することができる。このヨウ化物溶液は、過剰の  $I_2$  を除去して、 $I^-$  イオン溶液から  $I_3^-$  イオン溶液を形成させることにより、樹脂結合したいかなる高ポリアイオダイド（ $I_5^-$ 、 $I_7^-$  等）でもトリアイオダイドに変えるであろう。もし、十分長い間、水による洗浄を続けると、同じ結果が達成されるであろうし、また、 $I^-$  と  $I_2$  を正確な化学量論的割合で使用して、実質的にトリアイオダイドのみをこの樹脂に作用させるように配慮することができる。

上述のようにして形成されたこのトリアイオダイドイオン会合化合物は、汚染とパッチ接触させることによつて水を消毒するのに使用することができるが、連続式処理が望ましい。生細菌によつて汚染されている水を、予めトリアイオダイドイ

8

オンと反応させた強塩基性陰イオン交換樹脂から主として成る多孔性粒状物質の層を通過させる。完全殺菌のための最大許容流速は樹脂中のトリアイオダイド基の濃度ならびに水中の生細菌の濃度によつて変化する。しかしながら、実質的に 100 % 殺菌を達成しながら被消毒水を樹脂化合物のカラムを経てポンプ給送するのに十分に高い流速にすることは可能である。この消毒の経過は処理後の水を試料採取して検査することができる。実際に、薬理学的問題のある遊離のヨウ素を導入することによつて飲料不可能とすることなしに汚染された水を殺菌消毒して、飲料用としての無害の水が容易に生成される。

本発明の新規なる特徴は、さらに以下の実施例によつて例示される。

#### 実施例 1

本発明の実施に適した方法は次の通りである。水 100 重量部中に溶解したヨウ化カリウム 5 重量部及びヨウ素 7.6 重量部から成る溶液を、ガラスカラム中の第4級アンモニウム樹脂ビーズ 10 重量部にゆつくりと通ずる。ヨウ素、ポリアイオダイドあるいは他の酸化型に対して、ヨウ化カドミウム線状デンプン試薬（実施例 2 参照）による溶出液試験が陰性となるまで蒸留水で十分に洗浄する。あるいは、この反応樹脂を、蒸留水で洗う前にヨウ化カリウムの水溶液で洗つて、過剰のヨウ素あるいは高ポリアイオダイドイオンの  $I_3^-$  への変換を確実となし、それによつてトリアイオダイドイオンによる樹脂交換部位の飽和を完全にする。

Ionac A-540 (Matheson, Coleman and Bell), Rexyn 201 (Fisher Scientific Co.) 或いは Amberlite IRA-400 (Mallinckrodt Chemical Works) より調製された同様の樹脂-ポリアイオダイド結合は塩化物あるいは硫酸塩型をした強塩基性イオン交換樹脂であつて、これは全て  $10^6$  個/ml 以上の細菌濃度のものを完全に殺菌する作用を有している。（実施例 3 および 4 を参照）

#### 実施例 2

実施例 1 に記載のように調製すれば、この樹脂-トリアイオダイドカラムに純水もしくは硫酸塩、重炭酸塩、硝酸塩または塩素イオンの各々を 500 p.p.m 含む溶液を通した場合の溶出液には、ヨ

ウ素もしくはトリアイオダイドまたは他の酸化態が少しも検出されなかつた。この試験は、ヨウ化カドミウム線状デンプン試薬 (Lambert と Olguin, Anal. Chem. 41, 838, (1969)) によつて行なわれたが、これは、ヨウ素あるいはそれと等価の他の酸化型の濃度を少なくとも  $0.1 \text{ p.p.m.}$  ( $100 \text{ p.p.b.}$ ) まで検出することができる。

蒸留水を、このカラムに通じた場合に、その溶出液中の全ヨウ素 (ヨウ素、トリアイオダイド及びアイオダイド) の総濃度は、中性子活性化分析による測定によると、 $0.5 \text{ p.p.m.}$  以下である。蒸留水をこのカラムに通じた場合のヨウ素イオンの放出は、硝酸銀溶液によつて試験した場合、ヨウ化銀の僅かな混濁程度である。次の陰イオン溶液をカラムに通じた場合のヨウ素イオンの放出は、蒸留水の場合よりも大とはならない。それらの溶液とは、 $50 \text{ p.p.m.}$  の硫酸イオン或いは  $100 \text{ p.p.m.}$  の塩素、硝酸、または重炭酸イオンの溶液である。

#### 実施例 3

トリアイオダイド型 Ionac A 540 第4級アンモニウム陰イオン交換樹脂の  $3.8 \text{ g}$  を  $3/16$  インチ  $\times$   $4$  インチのカラム中で、 $20 \text{ ml/分}$  の流速で使用した場合の典型的な殺菌は次の通りである。大腸菌の懸濁液では  $1.3 \times 10^5$  個/ $\text{ml}$  の生菌数がゼロに減じ、大便連鎖球菌の懸濁液では、 $1.1 \times 10^4$  個/ $\text{ml}$  の生菌数がゼロに減じ、かつ、黄色ぶどう球菌の懸濁液では  $1.8 \times 10^4$  個/ $\text{ml}$  の菌数がゼロに減じた。大腸菌および大便連鎖球菌を算定するためには標準の膜ろ過技術を使用し、黄色ぶどう球菌の数を決定するためには、標準の寒天平板算定を使用した。塩化物あるいは硫酸塩型の未処理の樹脂によると、大腸菌の懸濁液では生細菌は  $200$  個/ $\text{ml}$  から  $120$  個/ $\text{ml}$  に減少する程度であつて、未処理カラム中では殺菌されても僅かであるか、もしくは保持されることを示している。カラム中で、Rexyn 201 樹脂-ポリアイオダイド結合物  $30 \text{ g}$  を使用した場合には、 $3.0 \times 10^5$  個/ $\text{ml}$  の生菌数を有する  $14 \text{ C}$  ーラベルした大腸菌の懸濁液はゼロに減じられ、この溶出液中の放射能の回収は  $100 \text{ ml}$  毎に合計  $600 \text{ ml}$  試料を採取したところ、平均  $95.2\%$  であり、このことは、実質的に殺された細菌の全て

がこのカラムを通過していることを示している。排除試験では、Ionac A-540-トリアイオダイド結合物  $4 \text{ g}$  のカラムは  $15 \text{ ml}$  中に  $195 \times 10^{10}$  個の大腸菌を殺菌し、この試験が中止されるまでは効果において殆んど損失がみられなかつた。このカラムをトリアイオダイドイオン溶液で再生すれば、これは最初に調製されたと同時に殺菌効果を示す。約  $100$  個/ $\text{ml}$  の大腸菌を標準の無菌栄養肉汁に加えて Ionac A-540 トリアイオダイドカラムに通すと、その生菌数はゼロまで減じられるが、この栄養肉汁に続いて接種すると大腸菌の増殖がみられる。これは、この栄養肉汁のような水性培地中の有機物質がこのカラムとの接触によつては実質的には変化しないことを意味する。

#### 実施例 4

実施例 1 に概略的に示されている方法によつて、第4級アンモニウム (強塩基性) 陰イオン交換樹脂の実験室規模の製法を、Rexyn 201 (Fischer Scientific Co. 製) および Amberlite IRA-400 (Mallinckrodt Chemical Works 製) を用いて行ない、かつ、殺菌試験を行なう。1 インチ  $\times$   $8$  インチのカラムに Rexyn 201-トリアイオダイド  $30 \text{ g}$  を充填したカラムは、 $60 \text{ ml/分}$  の流速で使用した場合、 $10^5$  個/ $\text{ml}$  の大腸菌の懸濁液の生菌数ゼロにまで減少させる。ポリアイオダイドイオンを含まない同じ樹脂は、 $100$  個/ $\text{ml}$  の懸濁液を  $30$  個/ $\text{ml}$  に減じ、未処理の樹脂カラムによる殺菌がほんの僅かであることを示している。  $4 \text{ g}$  の重量で、 $3/16$  インチ  $\times$   $4$  インチのカラムの上記と同じ Rexyn 201-トリアイオダイドは、 $20 \text{ ml/分}$  の流速で大便連鎖球菌  $10^4$  個/ $\text{ml}$  の懸濁液の生菌数をゼロに減ずる。

Amberlite IRA-400 樹脂-トリアイオダイド結合物の同様のカラムは大腸菌  $1.3 \times 10^4$  個/ $\text{ml}$  の懸濁液の生菌数をゼロに減じて完全殺菌を行なう。

#### 実施例 5

第3級スルホニウム樹脂、第4級ホスホニウム樹脂及びアルキルピリジニウム樹脂を含めて第4級アンモニウム陰イオン交換樹脂によつて得られると同様の樹脂-トリアイオダイド殺菌剤を調製するために、他の強塩基性樹脂を使用することもできる。

硫酸塩型の第3級スルホニウム陰イオン交換樹

脂の試料を得て、かつ、樹脂-トリアイオダイト  
カラムを第4級アンモニウム強塩基性樹脂に関する記載と同様の方法で調製した。この樹脂の作用効果は使用された第4級アンモニウム樹脂のよう  
に大きいものであると思われていなかったが、  
この結合物のカラムによつて大腸菌  $1.35 \times 10^5$   
個/mlの懸濁液を処理したところ、生菌数はゼロ。

に減じた。このことは、第4級アンモニウム以外の強塩基性樹脂もトリアイオダイトと共に、有効な殺菌剤を調製するために使用できることを示している。

# 5 実施例 6

次表A及びBに抗菌試験データを要約する。

表A 樹脂-I<sub>3</sub>複合体a)の抗菌能力

樹 脂	特 徴	1 ml当りの大腸菌の生菌数 b)	
		通 過 前	通 過 後
Ionac A 5 4 0 (Matheson Coleman & Bell 製)	ポリスチレン第4級アルキル型、中等度多孔性	$3.0 \times 10^5$	0
Stamex S 4 4 (私有資料)	ポリスチレン第3級スルホニウム型	$1.3 \times 10^5$	0
Rexyn 2 0 1 (Fisher Scientific Co. 製)	ポリスチレンアルキル第4級アミン型、中等度多孔性	$1.0 \times 10^5$	0
Amberlite IRA 4 0 0 (Mallinckrodt Chemical Works 製)	ポリスチレン第4級アンモニウム型、中等度多孔性	$1.4 \times 10^4$	0
Amberlite IRA 4 0 0 S (Mallinckrodt Chemical Works 製)	ポリスチレン第4級アンモニウム型、高度多孔性	$1.2 \times 10^4$	0

注) a) 各樹脂3.8gをトリアイオダイトイオンで飽和し、次いで20 ml/分の流速で大腸菌懸濁水を殺菌する能力を試験する。

b) 水および廃水試験標準法、ニューヨーク、米国公衆衛生協会、12訂版第592~593頁、(1965年)。

表 B

Ionac A 5 4 0 - I<sub>3</sub> 3.8gのカラム a) 通過前 30 後の微生物 b) の生菌数

微 生 物 d)	生菌数 c) / ml	
	通 過 前	通 過 後
ネズミチフス菌	$1.0 \times 10^6$	0
大 腸 菌	$3.0 \times 10^5$	0
緑 膿 菌	$1.3 \times 10^5$	0
黄色ぶどう球菌	$1.8 \times 10^4$	0
大便連鎖球菌	$1.1 \times 10^4$	0

35

40

注) a) 未処理、及びアイオダイト飽和カラムは、生菌数に殆んど影響を与えなかった。

b) これらの細胞を水に懸濁し、次いで、20 ml/分の流速でカラムに通ずる。

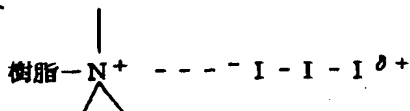
c) 表Aの注) b) を参照。

d) 大腸菌及び大便連鎖球菌は、アメリカおよびヨーロッパでは排泄物汚染の指示体として、それぞれ使用されている。サルモネラ及びぶどう球菌は病原体である。ブノイドモナス(種)は水汚染体である。エシエリヒア、サルモネラおよびブノイドモナス(種)はグラム陰性であるが、大便連鎖球菌および黄色ぶどう球菌はグラム陽性である。

不溶化トリアイオダイトイオンの作用機構は科

13

学的に確立されてはいない。おそらく、その抗菌作用は



の結合したトリアイオダイトにおける電荷分布を仮定することによって説明することができる。もし、 $\text{I}^-$  イオンが前記のように分極していれば、末端のヨウ素原子上の部分的陽電荷は負に荷電した細菌をそこに引き付けるのに効果的である。細菌と結合した  $\text{I}_3$  基とが十分に接近したら、直ちに1個あるいは2個のヨウ素原子でさえも分離して、細胞壁の  $-\text{SH}$  基と反応することができる。殺菌された溶液が殺菌濃度の  $\text{I}_2$  を含んでいないと言う事実が示すように、殺菌機構は溶液濃度によるものでないことがわかる。また、この殺菌された溶液は酸化態ヨウ素イオン ( $\text{I}_3^-$ ,  $\text{IO}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$  等) を含まないので、結合したトリアイオダイト基のヨウ素は細菌の細胞と直接反応しなければならないことがわかる。

有効な殺菌作用を与えない程度のハロゲン元素の水中濃度は、通常許されている。したがって、本発明の方法は、その水に導入される酸化態ヨウ素の量が  $0.1 \text{ p.p.m.}$  ( $100 \text{ p.p.b.}$ ) 以下であることから、水を殺菌するのに、ヨウ素を使用する先行技術とは、はつきりと異なるものである。この樹脂-トリアイオダイト消毒剤は、少なくとも  $100 \text{ p.p.b.}$  の酸化態ヨウ素を検知できる公知の分析試験によって測定した場合でもヨウ素の放出を検知できないような強固に結合した形のヨウ素を含んでいる。

ここで用いられている酸化態ヨウ素という定義は、 $\text{I}_2$ ,  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{IO}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$  等のヨウ素のいかなる酸化態をも意味するものである。ヨウ素イオン ( $\text{I}^-$ ) 型の十分還元されたヨウ素は含まれない。

ヨウ素イオンは水中において低濃度であれば毒性はない。しかしながら、十分な濃度のヨウ素イオンは水に非常に、にがい味を与えるため、飲料水としては感覚受容的に望ましいものではない。もし、非常な硬水あるいは高イオン濃度の水をトリアイオダイト-樹脂殺菌剤のカラムに通ずると、感覚的に十分受容される濃度のヨウ素イオンが溶出液中に検出されるであろう。このような場合、

14

過剰のアイオダイトは、公知でかつ確立されたイオン交換処置によつて取り除くことができる。この処理水中のヨウ素イオンの量は無害無毒であり、かつ常人のにがい味感知値以下であるため、通常は、このことは必要ではない。

所望するならば、公知の処理によつて、処理水中のヨウ素イオン ( $\text{I}^-$ ) の存在を、硝酸銀で水を試験すれば検出することができる。通常は、ヨウ化銀の僅かなにこりが水中で観察されるにすぎない。

この樹脂-トリアイオダイト結合物の洗浄の完全さを測定するためには、ヨウ化物-デンプン試薬のような酸化態ヨウ素に対して敏感な分析試薬で水を試験することができる。Lambert Anal. Chem. 第23巻、第1247頁(1957年)およびLambertとRhodes, Anal. Chem. 第28巻、第1629頁(1956年)に記載されているようなヨウ化カドミウム-線状デンプン試薬はヨウ素またはそれと等価の他の酸化態ヨウ素を少なくとも  $200 \text{ p.p.b.}$  の濃度まで検出できる。更にある条件下では、LambertとOlguin, Anal. Chem. 第41巻、第838頁(1969年)の報文で示されているように、 $50 \sim 100 \text{ p.p.b.}$  まで感度はよくなる。この試薬は、樹脂-トリアイオダイト結合物によつて殺菌処理された水中の酸化態ヨウ素の量を測定するために使用できる。この試験に適した処置は次の通りである。処理した水の試料  $20 \text{ ml}$  にヨウ化カドミウム-線状デンプン試薬  $1 \text{ ml}$  を加え、青色の色調が現われるのを観察する、この色は酸化態ヨウ素のような、酸化剤の表示である。青色の色調が現われることは、少なくとも酸化態ヨウ素が  $100 \text{ p.p.b.}$  あるいはそれ以上、この溶液中に存在することを意味し、青色の色調が現われないことは、存在する酸化態ヨウ素の量が、あつたとしても、 $100 \text{ p.p.b.}$  以下であることを意味する。カラムに使用する新しく調製した、あるいは再生した、樹脂-トリアイオダイト結合物のパッチを予試験することが所望とされる場合には、水試料  $20 \text{ ml}$  は以下の方法で得ることができる。内径  $3/16$  インチのガラス管に、乾燥した樹脂-トリアイオダイトの試料  $3.8 \text{ g}$  を入れる。蒸留水をこの樹脂層に約  $20 \text{ ml/分}$  の速度で通す。この水は通常の室温(例えば、 $25 \sim 30^\circ \text{C}$ )のものでよい。この



15

試験カラムから、洗浄水の試料20mlを集め、次いで、上述したような方法によつて、ヨウ化カドミウム線状デンプン試薬を使用して試験する。陰性試験(青色なし)は、この樹脂-トリアイオ

ダイドパッチが、本発明の方法によつて、細菌によつて汚染された水を処理するのに使用できるに適した形態であることを示す。

次に、本発明の態様を要約する。

- (1) 生細菌を含有する汚染水を、強塩基性陰イオン交換樹脂の塩基性基に会合した実質的に不溶化されたトリアイオダイドを含有する樹脂からなっており、前記水を前記層に通過させる際に実質的に前記細菌の全てを殺菌するに十分量の不溶化トリアイオダイドを含有するが水溶性酸化態ヨウ素は含有しない多孔性粒状物質の層に通し、前記層から消毒された水を除去することからなり、得られた水がヨウ化カドミウム線状デンプン試薬との反応で検出する青色を与える最低濃度以下の酸化態ヨウ素を含有しており、それによつて消毒された水を、残存消毒剤を除去するために更に処理する必要がない、直ちに使用できる消毒水を直接製造するための細菌汚染水を処理する方法。
- (2) 前記樹脂が第4級アンモニウム陰イオン交換樹脂である、前項(1)に記載の方法。
- (3) 強塩基性陰イオン交換樹脂を、塩基性交換基に化学量論的割合のトリアイオダイドを近づけることによつて実質的にトリアイオダイド型に変換し、該樹脂を水で洗浄して、ヨウ化カドミウム線状デンプン試薬との反応で検出する青色を与える最低濃度以下の酸化態ヨウ素が洗浄水に含まれるようにし、次に該樹脂の層に生細菌を含有する汚染水を通し、そして水を前記層から除去することからなり、実質的に水中の全細菌が殺菌され、水中には、ヨウ化カドミウム線状デンプン試薬との反応で検出する青色を与える最低濃度以下の酸化態ヨウ素が含有される、前項(1)に記載の方法。
- (4) 前記樹脂が第4級アンモニウム陰イオン交換樹脂である、前項(3)に記載の方法。
- (5) 前記変換された樹脂をまずヨウ化物を含有する水で洗浄し、その後、洗浄水がヨウ化カドミウム線状デンプン試薬との反応で検出する青色を与える最低濃度以下の酸化態ヨウ素を

16

有するまで蒸留水で洗浄する、前項(3)の記載の方法。

- (6) 強塩基性陰イオン交換樹脂をトリアイオダイド型に変え、ヨウ化物を含有する水で該樹脂を洗浄し、その後、洗浄水がヨウ化カドミウム線状デンプン試薬との反応で検出する青色を与える最低濃度以下の酸化態ヨウ素を含有するまで蒸留水で洗浄し、消毒すべき水を前記トリアイオダイド型樹脂に通し、除去することからなり、この水は実質的に生細菌を含まず、ヨウ化カドミウム線状デンプン試薬との反応で検出する青色を与える最低濃度以下の酸化態ヨウ素を含有する、前項(1)に記載の方法。
- (7) 前記樹脂が第4級アンモニウム陰イオン交換樹脂である、前項(6)に記載の方法。
- (8) 消毒された水を前記層から除去する工程において、前記細菌の100%が殺菌され、前記消毒された水が、ヨウ化カドミウム線状デンプン試薬との反応で検出する青色を与える最低濃度以下の酸化態ヨウ素を含有する、前項(1)に記載の方法。
- (9) 前記粒状物質が実質的に水溶性の酸化態ヨウ素を含まない事実を、前記粒状物質の試料を25~30℃の温度の蒸留水で洗浄しても、ヨウ化カドミウム線状デンプン試薬との反応によつて検出する濃度の酸化態ヨウ素を洗浄水中に遊離しないことによつて示すことができる、前項(8)に記載の方法。
- (10) 前記樹脂がポリスチレン第4級アンモニウム陰イオン交換樹脂であり、該樹脂のトリアイオダイド基が正に荷電して、前記細菌が、この不溶化トリアイオダイド基に引きつけられるに十分負に荷電している、前項(1)に記載の方法。
- (11) 強塩基性陰イオン交換樹脂の塩基性基とのイオン会合物として不溶化トリアイオダイドを含有する強塩基性陰イオン交換樹脂からなり、前記イオン会合物が、25~30℃の温度の蒸留水で洗浄しても、ヨウ化カドミウム線状デンプン試薬との反応によつて検出する濃度の酸化態ヨウ素を洗浄水中に遊離しない測定から、実質的に水溶性の酸化態ヨウ素を含まない、水中に残存殺菌剤を残すことなく細菌で汚染された水を殺菌することができる殺菌剤。
- (12) 前記樹脂が第4級アンモニウム陰イオン交換

17

樹脂である、前項(1)に記載の殺菌剤。

- (13) 強塩基性陰イオン交換樹脂をトリアイオダイド型に変え、該樹脂をヨウ化物を含む水で洗浄し、次に蒸留水で洗浄して、洗浄液が、ヨウ化カドミウム—線状デンプン試薬との反応で検出しうる青色を与える最低濃度以下の酸化態ヨウ素を含むようにすることによつて調製された、前項(1)に記載の殺菌剤。

- (14) 前記樹脂が第4級アンモニウム陰イオン交換樹脂である、前項(13)に記載の殺菌剤。

- (15) 前記樹脂がポリスチレン第4級アンモニウム陰イオン交換樹脂である、前項(1)に記載の殺菌剤。

18

#### ⑤特許請求の範囲

- 1 活性成分としてヨウ素含有強塩基性陰イオン交換樹脂を含有し、前記交換樹脂は酸化態ヨウ素の殺菌濃度を生成することなく水中の細菌を殺すことができる殺菌剤であつて、トリアイオダイドイオンと強塩基性陰イオン交換樹脂の安定したイオン会合化合物であり、そして前記イオン会合化合物を蒸留水で洗浄しても洗浄液中に、ヨウ化カドミウム—線状デンプン試薬と洗浄液との反応によつて検出し得る濃度の酸化態ヨウ素が遊離しないことによつて示されるように、水溶出性の酸化態ヨウ素を実質的に含有しないことを特徴とする水の殺菌剤。